

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310561

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C07C211/54
B01J 31/22
C07C209/10
C07C211/55
C07C211/56
C07C211/58
C07C211/59
C07C211/61
C07C213/02
C07C217/84
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-119477

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 09.05.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO TOSHIHIDE
NISHIYAMA SHOICHI
KOIE YASUYUKI

(54) PRODUCTION OF TERTIARY ARYLAMINES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a tertiary arylamine, enabling to synthesize the tertiary arylamine from a primary amine in one pot in high activity and in high selectivity.

SOLUTION: This method for producing a tertiary arylamine comprises reacting a primary amine of formula I: $R(NH_2)_n$ [R is an alkyl group or a substituted or unsubstituted aryl group; (n) is 1 or 2] with two different kinds of arylamines of formula II: $Ar_1(X_1)_{m1}$ [Ar₁ is a substituted or unsubstituted aryl group; X₁ is F, Cl, Br or I; (m₁) is an integer of 1-3] and formula III: $Ar_2(X_2)_{m2}$ [Ar₂ is a substituted or unsubstituted aryl group different from Ar₁; X₂ is F, Cl, Br or I; (m₂) is an integer of 1-3] in the presence of a base and a catalyst comprising a trialkylphosphine and a palladium compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310561

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 7 C 211/54

B 0 1 J 31/22

C 0 7 C 209/10

211/55

211/56

F I

C 0 7 C 211/54

B 0 1 J 31/22

C 0 7 C 209/10

211/55

211/56

X

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-119477

(22) 出願日 平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 西山 正一

三重県四日市市別名3-5-8

(72) 発明者 鯉江 泰行

三重県員弁郡東員町城山2丁目26番の14

(54) 【発明の名称】 3級アリアルアミン類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 1級アミンから1ポットで3級アリアルアミン類を高活性、高選択的に合成できる製造方法を提供する。

【解決手段】 トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、一般式1の1級アミンと一般式2と3の2種類の異なるアリアルハライドとを反応させる。

$R(NH_2)_n$ (1)

(Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリアル基、nは1又は2を表す。)

$Ar_1(X_1)_{m_1}$ (2)

(Ar₁は置換又は無置換のアリアル基、X₁はF、Cl、Br又はI、m₁は1~3の整数を表す。)

$Ar_2(X_2)_{m_2}$ (3)

(Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリアル基、X₂はF、Cl、Br又はI、m₂は1~3の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式

(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンと、下記一般式(2)



(式中、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、X1はF、Cl、Br又はIを表し、m1は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)

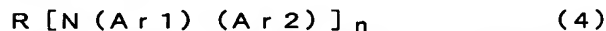


(式中、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X2はF、Cl、Br又はIを表し、m2は1～3の整数を表す。)で示される2種類の異なるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の製造方法において、一般式(1)で示される1級アミンと、一般式(2)及び一般式(3)で示されるアリールハライドとを同時に反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

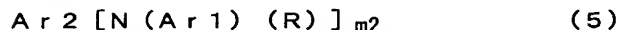
【請求項3】 請求項1に記載の製造方法において、一般式(1)で示される1級アミンと一般式(2)で示されるアリールハライドとを反応させ2級アミンを得、引き続き該2級アミンと一般式(3)で示されるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造方法において、一般式(2)中のm1が1であり、一般式(3)中のm2が1であることを特徴とする下記一般式(4)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造方法において、一般式(1)中のnが1であり、一般式(2)中のm1が1であることを特徴とする一般式(5)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、m2は1～3の整数を表す。)で示される3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載

の製造方法において、R、Ar1及びAr2がそれぞれ相異なることを特徴とする3つの異なる置換基を有する3級アリールアミン類の製造方法

【請求項7】 トリアルキルホスフィンが、トリ-tert-ブチルホスフィンであることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の3級アリールアミン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】本発明は3級アリールアミン類の製造方法に関する。アリールアミン類は、医薬、農薬の中間体、有機電界発光(有機EL)素子の正孔輸送材料又は有機感光材料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】アリールアミン類の合成は、従来、アミンとヨウ化ベンゼン類を用いウルマン(Ullmann)反応により行われてきた。例えば、Chem. Lett., pp. 1145~1148, 1989、米国特許第4,764,625号明細書、特開平8-48974公報等には、1当量以上の銅粉及び水酸化カリウムに代表される塩基の存在下デカリン等の不活性炭化水素溶媒中150℃以上で対応するヨウ化ベンゼン類とジアリールアミンとを反応させトリアリールアミンを製造することが記載されている。

【0003】また最近、2級アミンとアリールハライドとの反応例ではあるが、Stephen L. Buchwaldらによりアリールハライドとアミン化合物からアリールアミン類を合成する方法が報告された(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No. 12, 1348(1995))。この方法は、アリールブロマイドを原料とし、塩基としてナトリウム-tert-ブトキシドを塩基を用い、ビス(ジベンジリデンアセトン)-ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム又はジクロロ-ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム、即ちトリ-tert-ブチルホスフィン配位子とするパラジウム化合物を触媒として、アリールアミン類を合成するものである。また類似の方法が、John F. Hartwigらによって報告されている(Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 21, 3609(1995))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらウルマン反応による方法では、反応剤として高価なヨウ化物を用いなければならない、応用性が乏しいばかりでなく、反応収率も十分なものとはいえなかった。また150℃以上の高温と長い反応時間を要し、更に銅粉を大量に使用するため、大量の銅を含む廃液が生成し、環境上の問題もあった。

【0005】またトリ-tert-ブチルホスフィンを配位子とするパラジウム化合物を触媒として用いる方法では、

1級アミンとアリールハライドとを反応させた場合には、反応活性が低くなり長時間を要するばかりでなく、引き続いて得られた2級アミンとアリールハライドを反応させた場合には、配位子であるトリ-オ-トリルホスフィンとの立体反発が大きくなり、反応がほとんど進行しないという問題があった。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、1級アミンから1ポットで3級アリールアミン類を高活性、高選択的に合成できる製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、驚くべきことに、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、1級アミンと2種類の異なるアリールハライドを反応させることにより、3級アリールアミン類を高活性、高選択的に合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンと、下記一般式(2)



(式中、Ar₁は置換又は無置換のアリール基を表し、X₁はF、Cl、Br又はIを表し、m₁は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)



(式中、Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X₂はF、Cl、Br又はIを表し、m₂は1～3の整数を表す。)で示される2種類の異なるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法である。

【0009】以下本発明につき詳細に説明する。

【0010】本発明で使用する、下記一般式(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンとしては特に限定するものではなく、Rとしては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換若しくは無置換のアリール基が用いられる。

【0011】本発明で使用する1級アミンとしては、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-アミルアミン、イソアミルアミン、tert-アミルアミン、シクロヘキシルアミン、n-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-アミノヘプタン、

3-アミノヘプタン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の1級アルキルアミン類；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン等の1級アルキルジアミン類；アニリン、o-フルオロアニリン、m-フルオロアニリン、p-フルオロアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、9-アミノフェナントレン、2-トリフルオロメチルトルイジン、3-トリフルオロメチルトルイジン、4-トリフルオロメチルトルイジン等のアリールアミン類；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、フルオレンジアミン、1, 8-ナフタレンジアミン等のアリールジアミン類等を挙げることができる。

【0012】本発明に使用される下記一般式(2)



(式中、Ar₁は置換又は無置換のアリール基を表し、X₁はF、Cl、Br又はIを表し、m₁は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)



(式中、Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X₂はF、Cl、Br又はIを表し、m₂は1～3の整数を表す。)で示されるアリールハライドとしては特に限定するものではないが、Ar₁及びAr₂としては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換若しくは無置換のアリール基が用いられ、芳香族環に置換基を有していてもよい。また本発明においてアリール基とは、縮合環式炭化水素を含有するものである。

【0013】本発明に使用されるアリールハライドとしては、具体的には、ブロモベンゼン、o-ブロモアニソール、m-ブロモアニソール、p-ブロモアニソール、o-ブロモトルエン、m-ブロモトルエン、p-ブロモトルエン、o-ブロモフェノール、m-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、2-ブロモベンゾトリフロリド、3-ブロモベンゾトリフロリド、4-ブロモベンゾトリフロリド、1-ブロモ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-ブロモフェネチルアルコール、3-ブロモフェネチルアルコール、4-ブロモフェネチルアルコール、5-ブロモ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ブロモ-m-キシレン、2-ブロモ-p-キシレン、3-ブロモ-o-キシレン、4-ブロモ-o-キシレン、4-ブロモ-m-キシレン、5-ブロモ-m-キシレン、1-プロ

モー 3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-ブロ
 モー 4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-ブロ
 モビフェニル、3-ブロモビフェニル、4-ブロモビフ
 ェニル、4-ブロモ-1, 2- (メチレンジオキシ) ベ
 ンゼン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレ
 ン、1-ブロモ-2-メチルナフタレン、1-ブロモ-
 4-メチルナフタレン等のアリールプロミド類；クロロ
 ベンゼン、*o*-クロロアニソール、*m*-クロロアニソ
 ール、*p*-クロロアニソール、*o*-クロロトルエン、*m*-
 クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、*o*-クロロフェ
 ノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノ
 ール、2-クロロベンゾトリフロリド、3-クロロベンゾ
 トリフロリド、4-クロロベンゾトリフロリド、1-ク
 ロロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-クロロ-2,
 5-ジメトキシベンゼン、2-クロロフェネチルアルコ
 ール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフ
 ェネチルアルコール、5-クロロ-1, 2, 4-トリメ
 チルベンゼン、2-クロロ-*m*-キシレン、2-クロロ
 -*p*-キシレン、3-クロロ-*o*-キシレン、4-クロ
 ロ-*o*-キシレン、4-クロロ-*m*-キシレン、5-ク
 ロロ-*m*-キシレン、1-クロロ-3- (トリフルオロ
 メトキシ) ベンゼン、1-クロロ-4- (トリフルオロ
 メトキシ) ベンゼン、2-クロロビフェニル、3-クロ
 ロビフェニル、4-クロロビフェニル、1-クロロナフ
 タレン、2-クロロナフタレン、1-クロロ-2-メチ
 ルナフタレン、1-クロロ-4-メチルナフタレン等の
 アリールクロリド類；ヨードベンゼン、*o*-ヨードア
 ニソール、*m*-ヨードアニソール、*p*-ヨードアニソ
 ール、*o*-ヨードトルエン、*m*-ヨードトルエン、*p*-ヨ
 ードトルエン、*o*-ヨードフェノール、*m*-ヨードフェ
 ノール、*p*-ヨードフェノール、2-ヨードベンゾトリ
 フロリド、3-ヨードベンゾトリフロリド、4-ヨード
 ベンゾトリフロリド、1-ヨード-2, 4-ジメトキシ
 ベンゼン、1-ヨード-2, 5-ジメトキシベンゼン、
 2-ヨードフェネチルアルコール、3-ヨードフェネチ
 ルアルコール、4-ヨードフェネチルアルコール、5-
 ヨード-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ヨード
 -*m*-キシレン、2-ヨード-*p*-キシレン、3-ヨ
 ード-*o*-キシレン、4-ヨード-*o*-キシレン、4-ヨ
 ード-*m*-キシレン、5-ヨード-*m*-キシレン、1-
 ヨード-3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-
 ヨード-4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-
 ヨードビフェニル、3-ヨードビフェニル、4-ヨード
 ビフェニル、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタ
 レン、1-ヨード-2-メチルナフタレン、1-ヨード
 -4-メチルナフタレン等のアリールアイオダイド類：
 フルオロベンゼン、*o*-フルオロアニソール、*m*-フル
 オロアニソール、*p*-フルオロアニソール、*o*-フルオ
 ロトルエン、*m*-フルオロトルエン、*p*-フルオロトル
 エン、*o*-フルオロフェノール、*m*-フルオロフェノ

ル、*p*-フルオロフェノール、2-フルオロベンゾトリ
 フロリド、3-フルオロベンゾトリフロリド、4-フル
 オロベンゾトリフロリド、1-フルオロ-2, 4-ジメ
 トキシベンゼン、1-フルオロ-2, 5-ジメトキシベ
 ンゼン、2-フルオロフェネチルアルコール、3-フル
 オロフェネチルアルコール、4-フルオロフェネチルア
 ルコール、5-フルオロ-1, 2, 4-トリメチルベン
 ゼン、2-フルオロ-*m*-キシレン、2-フルオロ-*p*-
 キシレン、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオ
 ロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*m*-キシレン、5-
 フルオロ-*m*-キシレン、1-フルオロ-3- (トリフ
 ルオロメトキシ) ベンゼン、1-フルオロ-4- (トリ
 フルオロメトキシ) ベンゼン、2-フルオロビフェニ
 ル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニ
 ル、4-フルオロ-1, 2- (メチレンジオキシ) ベン
 ゼン、1-フルオロナフタレン、2-フルオロナフタレ
 ン、1-フルオロ-2-メチルナフタレン、1-フルオ
 ロ-4-メチルナフタレン等のアリールフロリド類等が
 例示される。

【0014】また、本発明の目的を逸脱しない限りにお
 いて、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベ
 ンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、9, 10-ジブロ
 モアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、
 4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジクロロジ
 フェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、1-ブロモ
 -2-フルオロベンゼン、1-ブロモ-3-フルオロベ
 ンゼン、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン、2-ブロ
 モクロロベンゼン、3-ブロモクロロベンゼン、4-ブ
 ロモクロロベンゼン、2-ブロモ-5-クロロトルエ
 ン、3-ブロモ-4-クロロベンゾトリフロリド、5-
 ブロモ-2-クロロベンゾトリフロリド、1-ブロモ-
 2, 3-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-2, 6-ジク
 ロロベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジクロロベンゼ
 ン、2-ブロモ-4-フルオロトルエン、2-ブロモ-
 5-フルオロトルエン、3-ブロモ-4-フルオロトル
 エン、4-ブロモ-2-フルオロトルエン、4-ブロモ
 -3-フルオロトルエン、トリス (4-ブロモフェニ
 ル) アミン、及び 1, 3, 5-トリブロモベンゼン等の
 ハロゲン原子を 2 つ以上、好ましくは 2 ~ 3 個有するア
 リールハライドも使用することができる。

【0015】これらハロゲン原子を 2 つ以上有するアリ
 ールハライドは、2 級アミン製造後に加えることが好ま
 しい。

【0016】本発明においてアリールハライドの添加方
 法は、特に限定するものではなく、例えば、反応開始前
 に 1 級アミンと同時に 2 種類の異なるアリールハライド
 を添加しこれらを反応させてもよいし、まず 1 級アミン
 と一方のアリールハライドを反応させた後、生成した 2
 級アミンに他方のアリールハライドを添加しこれらを反
 応させてもよい。3 級アリールアミンをより高選択的に

製造できることから、後者の逐次的に異なるアリールハライドを添加する方法が好ましい。

【0017】本発明においてアリールハライドの添加量は特に制限されるものではないが、1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加する場合には、1級アミン1モルに対して、それぞれ0.5モル倍～10モル倍の範囲が適当であり、経済性及び未反応のアリールハライドの分離等、後処理を簡便とするため、好ましくは1級アミン1モルに対してそれぞれ0.7モル倍～5モル倍である。また逐次的に異なるアリールハライドを添加する場合は、最初に添加するアリールハライドは、1級アミンのアミノ基1つに対して、0.5～1.5倍モルの範囲で反応系に添加すればよいが、目的とする3級アリールアミンの選択率を向上させるという観点から、より好ましくは、該1級アミンのアミノ基1つに対して0.9モル～1.1倍モルの範囲で反応系に添加すればよい。

【0018】また、2級アミン製造後に添加されるアリールハライドは、原料とした1級アミンのアミノ基1つに対して0.1～10モル倍添加すればよいが、反応終了後の未反応のアリールハライド及び未反応の2級アミンの分離操作が煩雑となることから好ましくは、1級アミンのアミノ基1つに対して0.9～5倍モル添加すればよい。

【0019】本発明で触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、パラジウム化合物であれば特に制限するものではなく、例えば、ヘキサクロロパラジウム

(Ⅴ) 酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(Ⅴ) 酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム(Ⅱ)、臭化パラジウム(Ⅱ)、酢酸パラジウム(Ⅱ)、パラジウムアセチルアセトナート(Ⅱ)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(Ⅱ)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(Ⅱ)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Ⅱ)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(Ⅱ)、ジクロロ(シクロオクター-1, 5-ジエン)パラジウム(Ⅱ)、パラジウムトリフルオロアセテート(Ⅱ)等の2価パラジウム化合物類；トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物等を挙げることができる。

【0020】本発明においてパラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.00001～20.0モル%である。パラジウムが上記範囲内であれば、高い選択率で3級アリールアミンが合成できるが、高価なパラジウム化合物を使用することから、より好ましくは、該1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.001～

5.0モル%である。

【0021】本発明で触媒成分として使用されるトリアルキルホスフィンとしては、特に限定するものではなく、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン等が例示できる。高い反応活性を有することから好ましくはトリ-tert-ブチルホスフィンである。

【0022】トリアルキルホスフィンの使用量は、パラジウム化合物に対して0.01～10000倍モル使用すればよい。トリアルキルホスフィンが上記使用量の範囲であればアリールアミンの選択率に変化はないが、高価なトリアルキルホスフィンを使用することから、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.1～10倍モルである。

【0023】本発明では、触媒成分としてパラジウム化合物とトリアルキルホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

【0024】本反応で使用できる塩基としては、ナトリウム、カリウムの炭酸塩やアルカリ金属アルコキシド等の無機塩基及び3級アミン等の有機塩基から選択すればよく、特に制限するものではないが、より好ましくは、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のようなアルカリ金属アルコキシドであって、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

【0025】使用する塩基の量は、特に制限されるものではないが、反応に添加する2種類の異なるアリールハライドのハロゲン原子に対して、0.5倍モル以上使用することが好ましい。塩基の量が、0.5倍モル未満では、反応活性が低下しアリールアミンの収率の低下を招くため好ましくない。塩基の量は大過剰に加えてもアリールアミンの収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましくは、1.0～5倍モル以下である。

【0026】本発明における反応は、通常は不活性溶媒下に実施され、そのような不活性溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホートリアミド

等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0027】本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することができる。

【0028】本発明は、反応温度20℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃の範囲、反応時間は、数分の至は72時間の範囲から選択すればよい。

【0029】

【発明の効果】本発明により、電子材料等で有用な3級アリールアミンを、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒と塩基の存在下、1級アミンと2種類の異なるアリールハライドから、従来になく高活性・高選択的に合成可能となった。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す収率は、仕込みの1級アミンを基準に算出した。

【0031】調製例1

窒素中、室温下トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（Aldrich製）、*o*-キシレン5mlを20mlナス型フラスコに加えた。攪拌下、トリ-*tert*-ブチルホスフィン（関東化学）を加え（トリ-*tert*-ブチルホスフィン/Pdモル比=4/1）、80℃の湯浴上で10分間加熱攪拌し触媒とした。

【0032】調製例2

パラジウム化合物をトリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体から酢酸パラジウムとした以外は実施例1と同様の操作を行い触媒とした。

【0033】調製例3

公知方法（J. Organomet. Chem., 65, 253（1974））に基づき、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体を合成した。窒素中、室温下、合成した錯体51.8mgを調製例1と同様の操作により調製した。

【0034】実施例1

冷却管、温度計及び調製例1で調製した触媒を含む*o*-キシレン溶液約5ml（パラジウム原子/アリールハライド=0.25モル%）の入った滴下ロートを付した200ml四つ口フラスコに、室温下アリールハライドとして1-ナフチルブロミド4.14g、1級アミンとして*p*-フルオロアニリン2.22g、及び塩基としてナトリウム-*tert*-ブトキシド4.61g（以下*t*-BuONaと略す）（*t*-BuONa/1級アミン=2.4/1）を各々*o*-キシレン20mlで流し込んだ。窒素を約20分間攪拌流通させた後、加温し80℃で触媒溶液を加えた。引き続き120℃まで加温してから3時間加熱攪拌した。3時間後、異なるアリールハライドとして*p*-プロモアニソール3.74gを含む*o*-

キシレン溶液を窒素雰囲気下に反応器に添加した。添加後、120℃で12時間加熱攪拌を継続した。反応終了後、GC分析を行った結果、用いたアリールハライドのピークは完全に消失していた。反応終了後、80℃まで放冷し水80mlを加えた。反応液は分液ロートに移し、有機相を分離した。有機相から減圧下に*o*-キシレンを除去した後、カラム精製し6.5gの薄黄色固体を得た。この生成物をGC-MASSにより分析した結果、目的物である*N*-(1-ナフチル)-*N*-(4-メトキシフェニル)-4-フルオロアニリンの分子量343に一致した。生成物の純度はGC分析の結果98重量%であり、収率は92.4モル%であった。

【0035】実施例2

1級アミンを*p*-フルオロアニリンから*m*-トルイジン2.14gに変更し、異なるアリールハライドを*p*-アニソールから*p*-フルオロプロモベンゼン3.50gに変更し、反応時間を12時間から8時間に変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。カラム精製し6.23gの黄色固体を得た。この生成物をGC-MASSにより分析した結果、目的物である*N*-(1-ナフチル)-*N*-(3-メチルフェニル)-4-フルオロアニリンの分子量327に一致した。生成物の純度はGC分析の結果96重量%であり、収率は89.2モル%であった。

【0036】実施例3

アリールハライドを1-ナフチルブロミドからプロモベンゼン3.14gに変更し、異なるアリールハライドを*p*-フルオロプロモベンゼンからトリス（4-プロモフェニル）アミン9.64gに変更した以外は実施例2と同様に反応操作を行った。生成物は、THF/メタノールで再結晶により単離し白色固体14.3gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である4,4'-トリ-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミンの分子量788に一致した。また収率は90.5モル%であった。

【0037】実施例4

アリールハライドをトリス（4-プロモフェニル）アミンから4,4'-ジプロモビフェニル6.24gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶により白色固体9.0gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である*N*,*N*'-ジフェニル-*N*,*N*'-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンの分子量516に一致した。また、収率は87.0モル%であった。

【0038】実施例5

アリールハライドをトリス（4-プロモフェニル）アミンから4,4'-ジヨードビフェニル8.16gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果、白色固体9.0gを得た。生成物はMASS分析の結果目的物である*N*,*N*'-ジフェニル-*N*,*N*'-

(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンの分子量516に一致した。また、収率は86.8モル%であった。

【0039】実施例6

アリールハライドをトリス(4-ブロモフェニル)アミンから1,3,5-トリブロモベンゼン6.30gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果11.1gの白色固体を得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である1,3,5-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)ベンゼンの分子量621に一致した。また、収率は89.5モル%であった。

【0040】実施例7

アリールハライドをトリス(4-ブロモフェニル)アミンから9,10-ジブロモアントラセンに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果9.7gの白色固体を得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である9,10-ジ(3-メチルフェニルフェニルアミノ)アントラセンの分子量540に一致した。また、収率は89.5モル%であった。

【0041】実施例8

1級アミンをp-フルオロアニリンからN,N-ジフェニルフェニレンジアミン5.20gに変更し、アリールハライドを1-ナフチルブロミドとp-ブロモアニソールとからブロモベンゼン3.14gと1,3,5-トリブロモベンゼン6.30gに変更した以外は実施例1と同様に操作を行った。再結晶の結果、白色固体18.9gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である1,3,5-トリス[N-フェニル-N-(ジフェニルアミノフェニル)アミノ]ベンゼン分子量1080に一致した。また、収率は87.3モル%であった。

【0042】実施例9

1級アミンをp-フルオロアニリンからエチレンジアミン1.2gに変更し、アリールハライドを1-ナフチルブロミドとp-ブロモアニソールとからブロモベンゼン3.14gとo-ブロモトルエン3.42gとした以外は実施例1と同様に操作を行った。再結晶の結果白色固体7.1gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物であるN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(2-メチルフェニル)エチレンジアミンの分子量392に一致した。また、収率は89.9モル%であった。

【0043】実施例10

冷却管、温度計及び調製例1で調製した触媒を含むo-キシレン溶液約5ml(パラジウム原子/1級アミン=0.05モル%)の入った滴下ロートを付した200ml四つ口フラスコに、室温下アリールハライドとして1-

ナフチルブロミド4.14g、1級アミンとしてp-フルオロアニリン2.22g、及びナトリウム-tert-ブトキシド4.61g(以下t-BuONaと略す)(t-BuONa/1級アミン=2.4/リットル)を各々o-キシレン20mlで流し込んだ。窒素を約20分間攪拌流通させた後、加温し80℃で触媒溶液を加えた。引き続き120℃まで加温してから3時間加熱攪拌した。3時間後、p-ブロモアニソール3.74gを含むo-キシレン溶液を窒素雰囲気下に反応器に添加した。添加後、20時間120℃で加熱攪拌を続けた。反応終了後、GC分析を行った結果、用いたアリールハライドのピークは完全に消失していた。反応終了後、80℃まで放冷し水80mlを加えた。反応液は分液ロートに移し、有機相を分離した。有機相から減圧下にo-キシレンを除去した後、カラム精製し5.9gの薄黄色固体を得た。生成物の純度はGC分析の結果98重量%であり、収率は83.9モル%であった。

【0044】実施例11

実施例10のt-BuONa4.61gをt-BuOK5.4gとした以外は実施例10と同様の操作を行った。カラム精製後6.3gの薄黄色固体を得た。GC分析の結果、生成物の純度は98重量%であり、収率は89.1モル%であった。

【0045】実施例12

調製例2で調製した触媒を用いた以外は(パラジウム原子/1級アミン=0.25)、実施例1と同様の操作を行った。カラム精製後5.6gの薄黄色固体を得た。GC分析の結果、生成物の純度は98重量%であり、収率は80.0モル%であった。

【0046】比較例1

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリ-ortho-トリルホスフィンに変更した以外は実施例1と同様に操作を行った。GC分析の結果、目的物の収率は5.0モル%であった

比較例2

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリ-ortho-トリルホスフィンに変更した以外は実施例2と同様に操作を行った。GC分析の結果目的物の収率は3.2モル%であった。

【0047】比較例3

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリフェニルホスフィンにした以外は実施例2と同様に反応を行った。

【0048】反応終了後、GC分析を行った結果、目的物の収率は7.9%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C O 7 C 211/58

C O 7 C 211/58

211/59

211/59

211/61

211/61

213/02

213/02

217/84

217/84

// C O 7 B 61/00

3 0 0

C O 7 B 61/00

3 0 0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3074277号
(P3074277)

(45) 発行日 平成12年 8 月 7 日 (2000. 8. 7)

(24) 登録日 平成12年 6 月 9 日 (2000. 6. 9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

61/12

61/12

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-220895

(22) 出願日 平成 7 年 8 月 29 日 (1995. 8. 29)

(65) 公開番号 特開平9-59355

(43) 公開日 平成 9 年 3 月 4 日 (1997. 3. 4)

審査請求日 平成 9 年 3 月 18 日 (1997. 3. 18)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(74) 上記 1 名の復代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外 3 名)

(73) 特許権者 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒 2 丁目 9 番 13 号

(74) 上記 1 名の代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外 2 名)

(72) 発明者 田中 進

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 物質工学

工業技術研究所内

(72) 発明者 桑井 正美

茨城県土浦市東真鍋町 20 番 21 号

審査官 藤井 彰

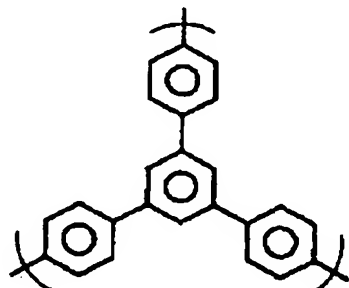
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多分岐重合体及びその製造方法

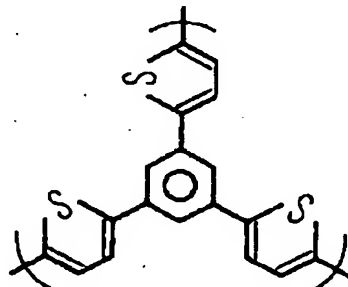
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【化 1】

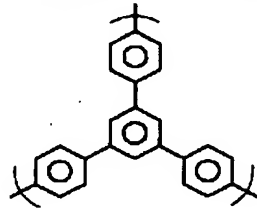


もしくは

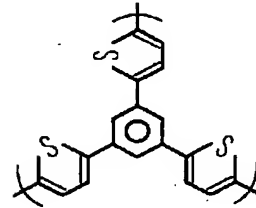


で表される繰り返し単位からなり、枝分かれして3次元的な広がりを持つ分子構造を有し、テトラヒドロフランに可溶性の重合体。

【請求項2】 前記繰り返し単位の数 n が5～10である

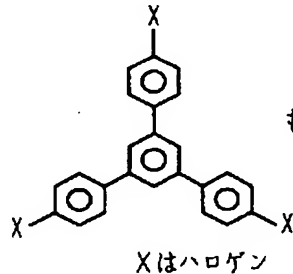


もしくは

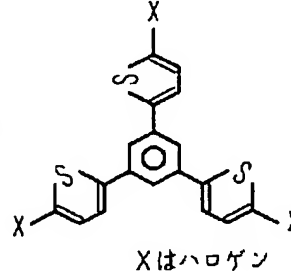


で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体。

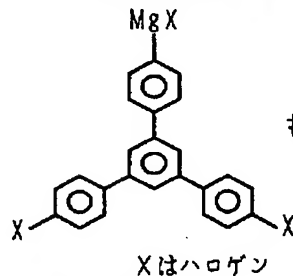
【請求項4】 前記繰り返し単位の数 n が5～10である請求項3に記載の導電性重合体。



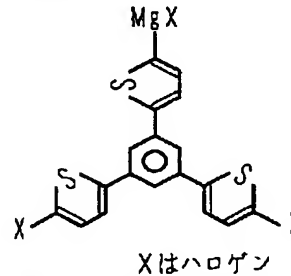
もしくは



で表される化合物からグリニャール試薬を生成する工程と、
前記グリニャール試薬をグリニャール反応によって重合



もしくは



で表される請求項6に記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多分岐重合体及びその製造方法に関し、特に可溶性の重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 π 共役系を骨格とする高分子重合体に、電子受容性あるいは電子供与性の試薬をドーピングすることで導電性が現れることが知られている。導電性高分子と呼ばれるこのような重合体は、電池、半導体素子、発光素子等に使用される導電材料として注目されている。しかし、このような高分子重合体は、不溶、不融の性質を持つことから加工性に劣り、実際の素子への適用が困難である。例えば、チオフェン環あるいはベンゼン

請求項1に記載の重合体。

【請求項3】 一般式

【化2】

【請求項5】 前記電子受容性試薬が、ルイス酸である請求項3または4に記載の導電性重合体。

【請求項6】 一般式

【化3】

させる工程とを含む重合体の製造方法。

【請求項7】 前記グリニャール試薬が、一般式

【化4】

環の π 共役骨格を利用した直鎖状高分子重合体は、有機溶媒にほとんど溶けない。

【0003】アルキル基等の置換基を導入することによって溶解性が向上することが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来方法によって、直鎖状の共役鎖を持った導電性高分子の有機溶媒に対する溶解性を向上させるためには、アルキル基等の置換基を導入する必要がある。しかし、導電性に関与しない置換基を導入することにより、分子構造が規制を受ける。

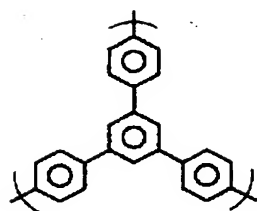
【0005】本発明の目的は、置換基を導入することなく溶解性の高い重合体を得る技術を提供することである。

【0006】

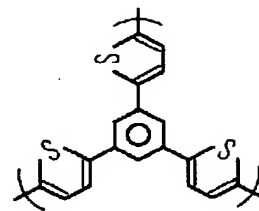
【課題を解決するための手段】本発明の一観点による

と、一般式

【0007】



もしくは



【化5】

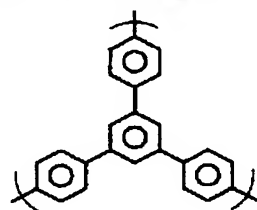
【0008】で表される繰り返し単位からなる重合体が提供される。この重合体は、テトラヒドロフランに溶解する。重合体をテトラヒドロフランに溶解させた溶液をガラス基板に塗布して乾燥させることにより、高分子フィ

ルムを作製することができる。

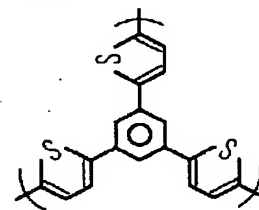
【0009】本発明の他の観点によると、一般式

【0010】

【化6】



もしくは

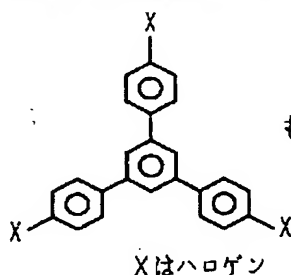


【0011】で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体が提供される。本発明の他の観点による

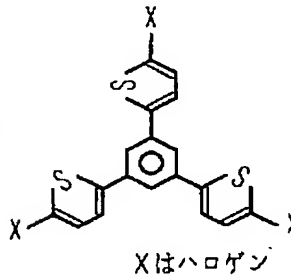
と、一般式

【0012】

【化7】



もしくは



Xはハロゲン

Xはハロゲン

【0013】で表される化合物をグリニャール反応によって重合させる工程を含む重合体の製造方法が提供される。この方法で得られた重合体は、高度な枝分かれと3次元的な広がりを持つ。また、テトラヒドロフランに対して可溶性である。

【0014】

【発明の実施の形態】図1～図3を参照して、本発明の第1の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの製造方法を説明する。なお、以下に説明する製造方法は、ヤング H. キムとリチャード ベッケルバウア (マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1994, 27, 1968-1971) による合成方法に従っている。

【0015】14.40g (72.3mmol) のp-プロモアセトフェノンに70mlのトルエンを加えて溶解した。触媒として0.1mlのトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、反応容器中で還流させながら反応させた。反応中に生成した水は、ディーンスターク型水ト

ラップで除去した。17時間還流させた後、反応液を室温まで冷却すると、オレンジ色の沈殿が生じた。

【0016】さらに濃縮して沈殿を濾別し、トルエンで洗浄後、55℃で3時間真空乾燥した。重さ8.87g (収率66.3%)の黄色の針状結晶が得られた。針状結晶の融点は265～268℃ (文献値259～261℃)であった。

【0017】図1は、得られた針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長263nmのところに $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $78\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

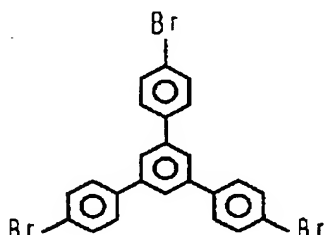
【0018】図2は、得られた針状結晶の赤外吸収スペクトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位%で表す。波数 810cm^{-1} 、 888cm^{-1} 、 1008cm^{-1} 、及び 1490cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数 810cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数 888cm^{-1} の吸収ピークは、1,

3, 5-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数 1008 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面内変角振動に対応し、波数 1490 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。また、原料に特徴的であった波数 1674 cm^{-1} のカルボニルの伸縮振動に対応するピークは見られない。

【0019】図1及び図2は、生成された針状結晶が1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンであることを支持している。1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0020】

【化8】



【0021】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気中で行った。

【0022】上記方法で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンから熱メタノールに可溶性樹脂状成分を除去した後、4.8gに対して80mlのトルエンを加えて90℃で不溶物を濾別し再結晶して精製した。0.215g(0.4mmol)の1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンを2.5mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0023】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25ml(0.4mmol)をシリンジで滴下した。滴下当初は白色の沈殿が生ずるが、攪拌を続けると溶解し黄色の透明な溶液になった。

【0024】この反応液に、0.5mlのエーテルに溶解した0.137g(0.5mmol)のマグネシウムプロマイドエーテラートを滴下した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水酸化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムプロマイドエーテラートを滴下すると、白色沈殿が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し黄褐色の透明な溶液になった。マグネシウムプロマイドエーテラートの滴下により、1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの3つのハロゲン基のうち1つがマグネシウムハライド化される。

【0025】この溶液を、10mlのTHFに溶解した18.3mg(0.07mmol)のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下して還流し、グリニヤール反応により重合を行った。反応液は、還流を開始して間もなく透明な青色を呈した。19時間後、0.05mlの水を加えて反応を停止した。

【0026】溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン70mlで洗浄して未反応成分を除去した。さらに、50℃のアセトン20mlと1N塩酸10mlで2回、水10mlで2回、メタノール10mlで3回洗浄し、80℃で30分間乾燥して白色粉末状の目的生成物を得た。収量は33.1mg(収率21.9%)、融点は315~355℃であった。

【0027】図3は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。812 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、885 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、1005 cm^{-1} および1073 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼンのC-H面内変角振動に対応する。

【0028】1436 cm^{-1} 、1490 cm^{-1} 、及び1594 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼンのC=C伸縮振動に対応している。図3は、生成物が $(\text{C}_{24}\text{H}_{15})_n\text{Br}_{n+2}$ であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C:70.54, H:3.71, Br:26.63であった。このことから、上記一般式のnの平均は6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0029】この生成物 $(\text{C}_{24}\text{H}_{15})_6\text{Br}_8$ は、THFに対して可溶性であった。THF1mlに対して10mgの生成物を溶解した重合体を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ10 μm の無色透明のフィルムを得ることができた。

【0030】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンとを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、91時間後の導電率が $1.03 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ になった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0031】次に、図4~8を参照して、本発明の第2の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの製造方法を説明する。

【0032】14.84g(72.4mmol)の2-アセチル-5-プロモチオフェンに70mlのトルエンを加え、40℃に加熱して溶解した。次に、0.1ml

のトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、24時間還流させながら反応させた。反応によって生成した水はトラップを用いて除去した。得られた褐色の反応液から溶媒を留去した後、ジクロロメタンを加えて可溶成分を抽出した。さらに、展開溶媒としてシクロヘキサンを用いたシリカゲル担体のカラムクロマトグラフィで成分分離を行い、ヘキサンで再結晶を行って1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを得た。

【0033】収量は1.12g(収率8.3%)であった。得られた1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンは白色針状結晶であり、その融点は186~189℃であった。

【0034】図4は、得られた白色針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長305nmの位置に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $62\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【0035】図5は、得られた白色針状結晶の赤外吸収スペクトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位%で表す。波数786 cm^{-1} 、855 cm^{-1} 、1449 cm^{-1} 、及び1591 cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数786 cm^{-1} の吸収ピークは、2, 5-ジ置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、波数855 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-トリ置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数1449 cm^{-1} 及び1591 cm^{-1} の吸収ピークは、それぞれベンゼン環及びチオフェン環のC=C伸縮振動に対応している。図5からベンゼン環の生成を確認できる。

【0036】図6は、白色針状結晶のNMR(核磁気共鳴)スペクトルを示す。横軸は基準周波数に対する共鳴周波数のずれを単位ppmで表す。図6の分析結果は、以下の通りである。すなわち、

$\delta 7.07$ (d, J(3-4) 3.8 Hz, 3H, $\text{H}^{3'}$ or $\text{H}^{4'}$)

$\delta 7.12$ (d, 3H, $\text{H}^{4'}$ or $\text{H}^{3'}$)

$\delta 7.51$ (s, 3H, H^2 and H^4 and H^6)

となる。ここで、 δ は化学シフト、次の数字は共鳴周波数のずれの周波数(ppm)、dはダブルット、sはシングレット、Jはカップリング定数、次の数字はダブルット間の周波数差、Hは水素原子、Hの肩の数字は結合位置を示す。なお、7.25ppmのピークは、溶媒に用いた CDCl_3 の中に混入していた重水素化されていない CHCl_3 によるものと考えられる。

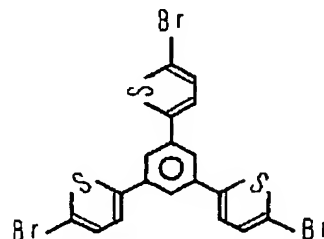
【0037】図7は、NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を示す構造式である。 H^n はベンゼン環のn位の位置に結合した水素原子、 $\text{H}^{n'}$ はチオフェンのn位の位置に結合した水素原子を表す。

【0038】また、この白色針状結晶の元素分析結果

は、C:38.58、H:1.67、S:10.04、Br:41.94であった。これは、1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼン($\text{C}_{18}\text{H}_9\text{S}_3\text{Br}_3$)の計算値にほぼ一致している。1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0039】

【化9】



【0040】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気中で行った。

【0041】0.223g(0.4mmol)の1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを2.5mlのTHFに溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0042】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25ml(0.4mmol)をシリンジで滴下した。10分間攪拌した後、0.5mlのエーテルに溶解した0.138g(0.5mmol)のマグネシウムブロマイドエーテラートを滴下し、攪拌しながら室温に戻した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水酸化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムブロマイドエーテラートを滴下すると、白色沈澱が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し褐色の透明な溶液になった。これにより、1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの3つのハロゲン基のうち1つがマグネシウムハライド化される。

【0043】この溶液を、10mlのTHFに溶解した16.4mg(0.06mmol)のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下し、還流させて重合を行った。23時間後、反応液を室温に戻し、0.05mlの水を加えて反応を停止させた。

【0044】ロータリエバポレータを用いて溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン80mlで洗浄して未反応モノマーを除去した。さらに、50℃のアセトン20mlと1N塩酸10mlで2回、水10mlで2回、メタノール10mlで2回洗浄し、50℃で1時間真空乾燥して褐色粉末状の目的生成物を得た。収量は69.9mg(収率43.8%)、融点は230~

300℃であり、不融成分を含んでいた。

【0045】図8は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。790 cm⁻¹の吸収ピークは、2, 5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、854 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 3, 5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0046】1447 cm⁻¹及び1588 cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。図8は、生成物が(C₁₈H₉S₃)_nBr_{n+2}であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C:50.48, H:2.35, S:22.40, Br:25.17であった。このことから、上記一般式のnは6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0047】この生成物(C₁₈H₉S₃)₆Br₈は、THFに対して可溶性であった。上記第2の実施例においては、重合温度をTHFの沸点、すなわち65~67℃としたが、重合温度を45~55℃として重合を行ったところ、46.1 mg (収率14.3%)の褐色の粉末を得ることができた。この褐色粉末の融点は162~320℃であった。

【0048】図9は、重合温度を45~55℃として得られた褐色粉末の赤外吸収スペクトルを示す。791 cm⁻¹の吸収ピークは、2, 5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、858 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 3, 5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0049】1448 cm⁻¹及び1588 cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。この方法で生成された褐色粉末の重合体は、上記第2の実施例において重合温度65~67℃として生成された重合体よりもTHFに対する溶解性が高かった。THF 1 mlに対して10 mgの重合体を溶解した重合体溶液を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ8 μmの褐色透明のフィルムを得ることができた。

【0050】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、500時間後の導電率が1.28×10⁻⁴ S/cmになった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0051】上記実施例では、導電性高分子膜形成のための電子受容性試薬として五フッ化アンチモンを用いたが、その他の試薬を用いてもよい。例えば、PF₅、A

sF₅、BF₃、BCl₃、BBr₃、SO₃等のルイス酸を用いてもよい。また、電子供与性試薬を用いてもよい。

【0052】また、上記実施例では、高分子フィルムを作製した後に電子受容性試薬を添加して導電性を付与する場合を説明したが、重合体溶液に試薬を添加し、この溶液をガラス基板に塗布して導電性フィルムを作製してもよい。

【0053】また、上記実施例では、重合体原料となるモノマーの3本の腕の先端に臭素が結合している場合を説明したが、臭素に限らず他のハロゲン元素が結合しているモノマーを用いてもよい。

【0054】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、置換基を導入することなく溶媒に溶ける高いπ共役系重合体を得ることができる。この重合体溶液を基板上に塗布、乾燥することにより、簡便な方法で重合体フィルムを作製することができる。また、フィルムにドーピングを行うことにより、導電性を有する重合体フィルムを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼン重合体の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図4】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図6】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンのNMRスペクトルを示すグラフである。

【図7】NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を説明するための1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの構造図である。

【図8】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼン重合体の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

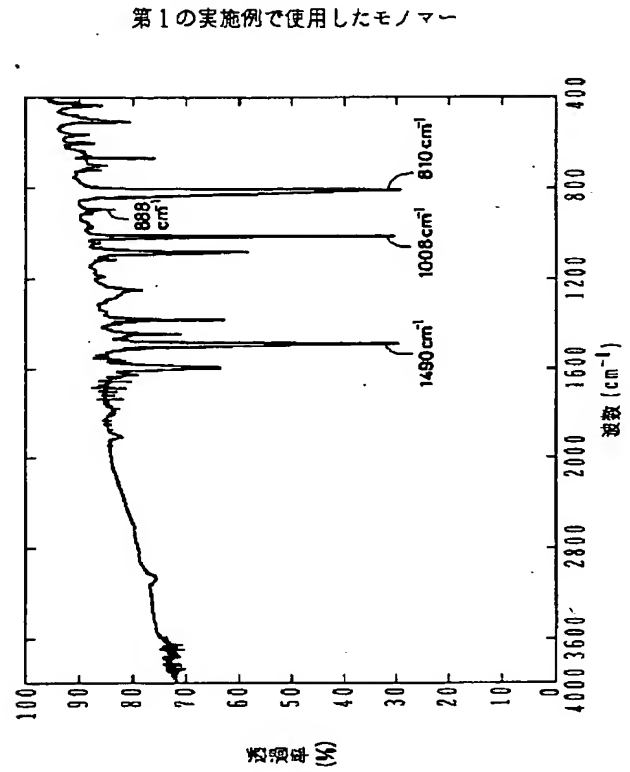
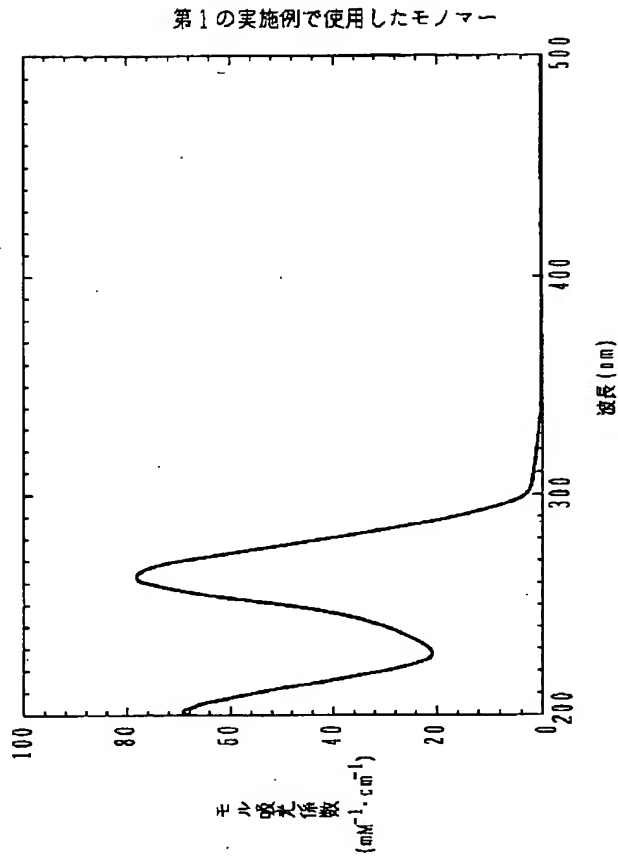
【図9】第2の実施例の変形例で得られた1, 3, 5-

トリス（5'-ブromo-2'-チエニル）ベンゼンの赤

外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図1】

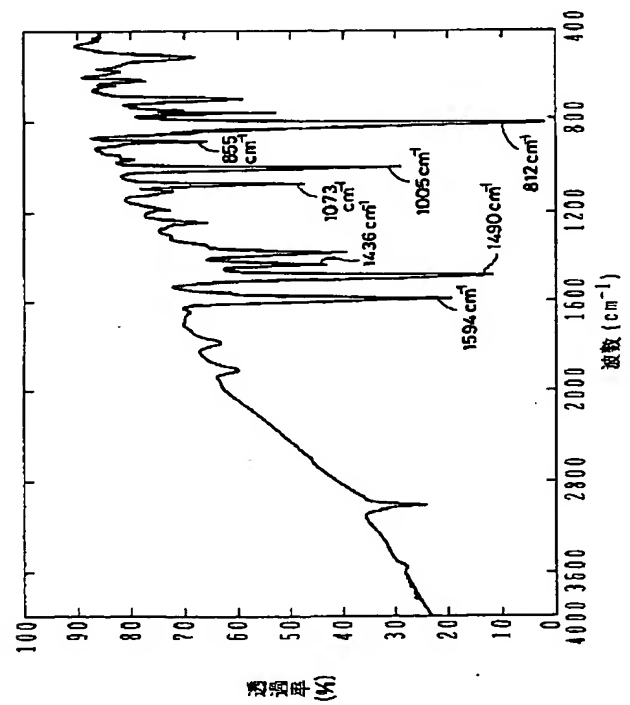
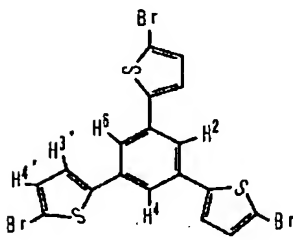
【図2】



【図3】

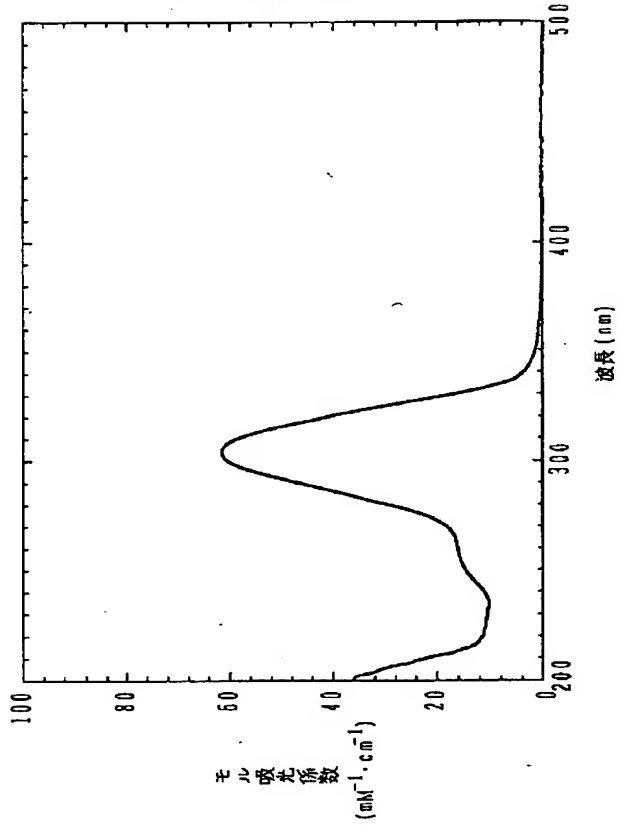
第1の実施例で生成した重合体

【図7】



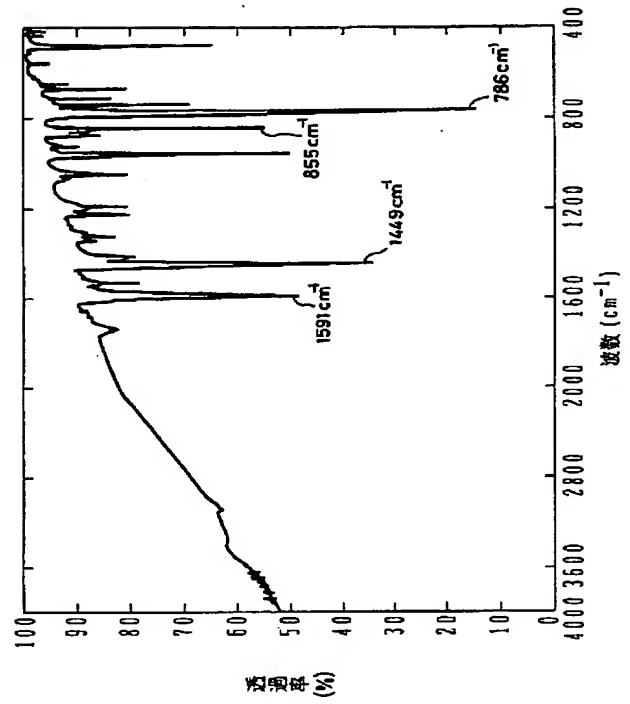
【図4】

第2の実施例で使用したモノマー



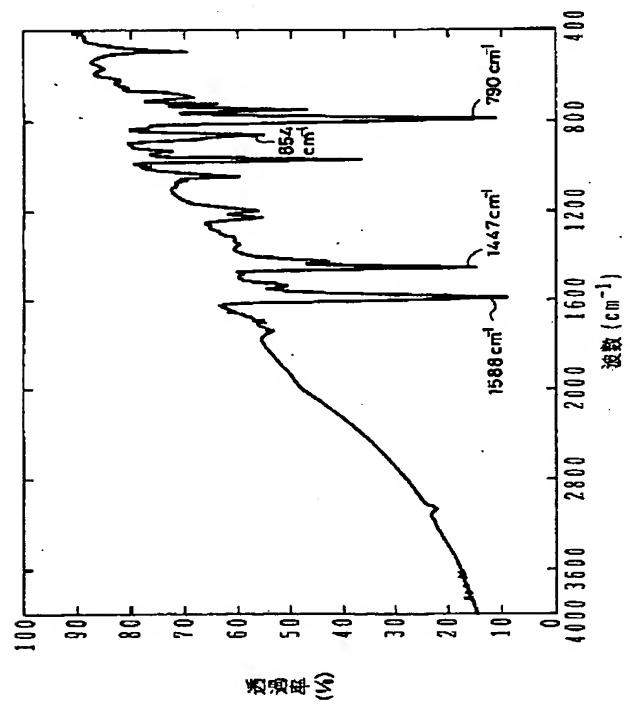
【図5】

第2の実施例で使用したモノマー



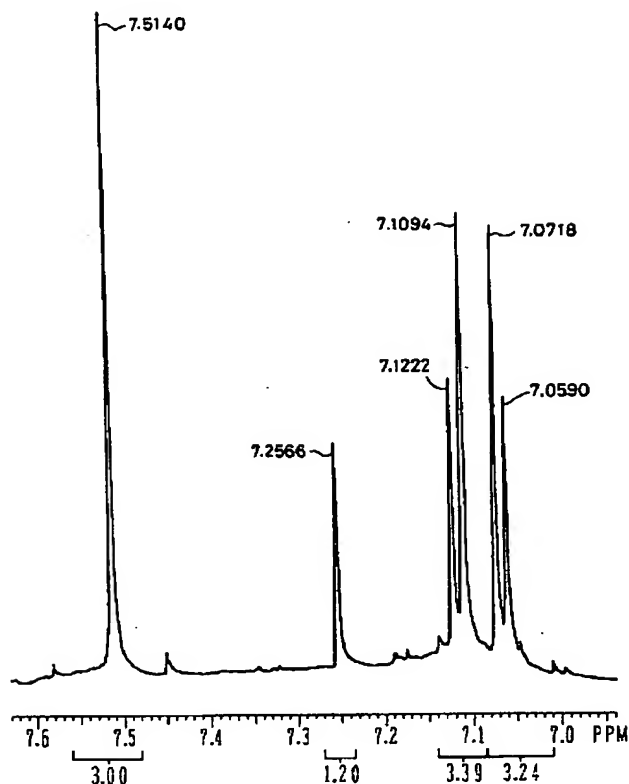
【図8】

第2の実施例で生成した重合体



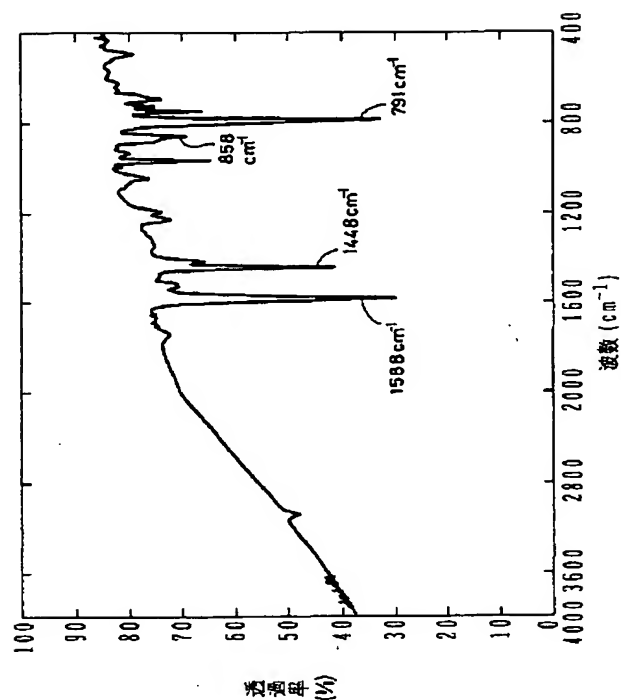
【図6】

第2の実施例で使用了モノマーのNMRスペクトル



【図9】

第2の実施例の変形例による重合体



フロントページの続き

(56) 参考文献 E. Robourt, B. Pepin-Donat, E. Dinh, "Routes towards Three-dimensional Fully Conjugated Conducting Polymers: 1" POLYMER 1995, 36 (2), 399-412

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
C08G 61/00 - 61/12